

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349676

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C08G 64/16

(21)Application number : 10-162176

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 10.06.1998

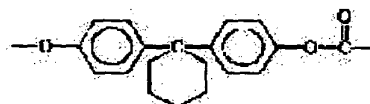
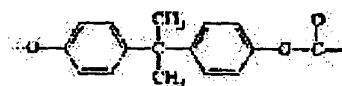
(72)Inventor : FUJIMORI TAKAYASU
TAKAKUWA KYOHEI
KONDO OSAMU
NAGAI SATOSHI

(54) AROMATIC-ALIPHATIC COPOLYMERIZED POLYCARBONATE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain at a low cost the subject resin exhibiting excellent resistance to impact and to heat and having a high Abbe number and a low photoelastic constant by polycondensating a dihydroxy compound with a carbonic acid diester in a molten state under heat.

SOLUTION: The objective polycarbonate resin is obtained by polycondensating 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane and tricyclo(5.2.1.0^{2,6})decanedimethanol with a carbonic acid diester in a molten state under heat. The polycarbonate comprises a constituent unit of formula I, a constituent unit of formula II and a constituent unit of formula III, the molar fraction of each constituent unit relative to the total mole number of all of the constituent units per unit weight being at least 5 mole % and less than 90 mole %, and has a glass transition temperature of at least 100° C, preferably at least 110° C. The wt. average mol.wt. thereof is desirably 30,000-200,000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 4 9 6 7 6

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 2 月 2 1 日

(51) Int. Cl.

C08G 64/16

識別記号

庁内整理番号

F I

C08G 64/16

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 1 6 2 1 7 6

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 6 月 1 0 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 4 4 6 6

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 藤森 崇泰

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高桑 恭平

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 近藤 治

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂

(57) 【要約】

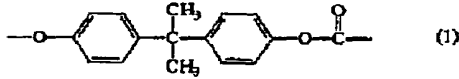
【課題】 優れた耐衝撃性と耐熱性と高いアッペ数と低い光弾性定数を有し、さらに色調にも優れた芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートを提供すること。

【解決手段】 2, 2-ビ (4-ヒドロキシフェニル) プロパンと、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンと、トリシクロ (5, 2, 1, 0) デカンジメタノールと、炭酸ジエステルとを加熱溶解下重合させて得られた芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート。

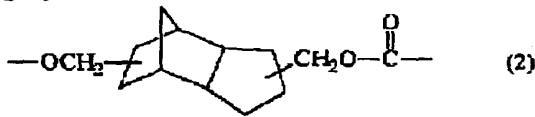
【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記式 (1) で表される構成単位と下記式 (2) で表される構成単位と下記式 (3) で表される構成単位とを有し、単位重量あたりの全構成単位の数に対する各構成単位の数、5 モル % 以上 90 モル % 未満であり、ガラス転移温度が少なくとも 100℃ 以上である芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂。

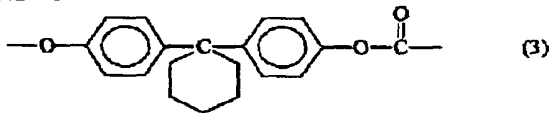
【化 1】



【化 2】



【化 3】



【請求項 2】2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンと 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンとトリシクロ (5, 2, 1, 0^{1,4}) デカンジメタノールと炭酸ジエステルとを加熱溶融下重縮合させて得られた請求項 1 記載の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂。

【請求項 3】ガラス転移温度が 110℃ 以上である請求項 1 記載の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、低い光弾性定数、高い屈折率および逆分散値を有し、優れた透明性、耐熱性を有する芳香族-脂肪族ポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (以下、ビスフェノール-A と記す) 等の芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを酸結合剤の存在下、界面重合させて得られるポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性にも優れていることから、光学材料として各種レンズ、プリズム、光ディスク基板などに利用されている。しかしながら、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノール-A だけを用いてなるポリカーボネート樹脂では、光弾性定数が大きく、溶融流動性が比較的に悪いため成型品の複屈折が大きくなり、また屈折率は 1.58 と高いもののアッペ数が 30 と低いと、広く光記録材

料や光学レンズ等の用途に用いられるには十分な性能を有していないという欠点がある。このようなビスフェノール-A-ポリカーボネート樹脂の欠点を解決する目的で、ビスフェノール-A とトリシクロ (5, 2, 1, 0^{1,4}) デカンジメタノール (以下、TCDDM と記す) の共重合ポリカーボネート樹脂が提案されている (特開昭 64-66234)。しかしながら、TCDDM を共重合成分とするポリカーボネート樹脂は、TCDDM の配合量にもよるが、ビスフェノール-A のみをジヒドロキシ成分とするポリカーボネート樹脂に比べ、ガラス転移温度が低く、耐熱性に劣るという欠点があった。

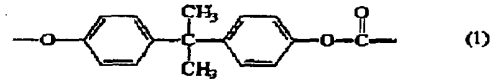
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、優れた耐衝撃性、耐熱性と高いアッペ数と低い光弾性定数を有する芳香族-脂肪族ポリカーボネート樹脂を安価に提供することを目的としている。

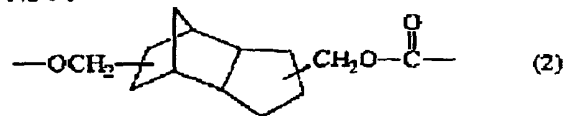
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、ビスフェノール-A と TCDDM と 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (以下、ビスフェノール-Z と記す) と炭酸ジエステルとを加熱溶融下重縮合せしめて得られる芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂が、優れた耐衝撃性、耐熱性と高いアッペ数と低い光弾性定数を有するバランスのとれた物性を示す事を見いだすに至った。即ち、本発明は、下記式 (1) で表される構成単位と下記式 (2) で表される構成単位と下記式 (3) で表される構成単位とを有する芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートとを有し、単位重量あたりの全構成単位の数に対する各構成単位の数、5 モル % 以上 90 モル % 未満であり、ガラス転移温度が少なくとも 100℃ 以上である芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂に関するものである。

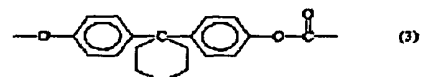
【化 4】



【化 5】



【化 6】



【0005】

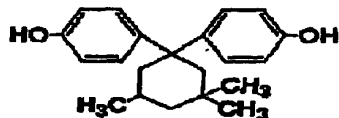
【発明の実施の形態】以下、本発明に関わる芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂を具体的に説明する。

【 0 0 0 6 】本発明に関わる芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノール-AとTCDDMとビスフェノール-Zと炭酸ジエステルとを加熱溶融下重縮合させて得られる。

【 0 0 0 7 】本発明においては、上記式(1)で表される構成単位と上記式(2)で表される構成単位と上記式(3)で表される構成単位が、単位重量あたりの全構成単位のモル数の合計に対する各構成単位のモル分率が5モル%以上90モル%未満であることを特徴とする。式(1)で表される構成単位が90モル%を越えると、アッペ数が下がり、また流動性が悪くなる。また、式(2)で表される構成単位が90モル%を越えるとTgが下がり、耐熱性が悪くなる。さらに、式(3)で表される構成単位が90%を越えると極端に流動性が悪くなり、またアッペ数も下がる。好ましくは、各々の構成単位の占める割合が10モル%以上80モル%未満であり、より好ましくは、15モル%以上70モル%未満である。

【 0 0 0 8 】本発明で用いられるビスフェノールZはシクロヘキサノンとフェノールとを酸性触媒存在下で反応させて製造する。また本発明においては、このシクロヘキサノンの代わりにイソホロンに使用した次に示す化合物もビスフェノールZと同様に利用できる。

【化7】



【 0 0 0 9 】本発明で用いられる炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が上げられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。また、着色原因ともなるジフェニルカーボネート中の塩素含有量は、20ppm以下であることが好ましい。より好ましくは、10ppm以下である。ジフェニルカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して0.97~1.2モルの量で用いられることが好ましく、特に好ましくは0.99~1.10モルの量である。

【 0 0 1 0 】本発明に用いられるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は、少なくとも100℃であり、好ましくは110℃以上であり、より好ましくは120℃である。

【 0 0 1 1 】本発明に用いられるポリカーボネート樹脂の重量平均分子量は30,000~200,000であることが好ましく、さらに好ましくは50,000~120,000である。

【 0 0 1 2 】本発明に関わるポリカーボネートの製造方法では、触媒として、塩基性化合物が用いられる。このような塩基性化合物としては、特にアルカリ金属および/またはアルカリ土類化合物、含窒素化合物等があげられる。

【 0 0 1 3 】このような化合物としては、アルカリ金属およびアルカリ土類化合物等の有機酸、無機塩類、酸化物、水酸化物、水素化合物あるいはアルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせで用いることができる。

【 0 0 1 4 】このようなアルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【 0 0 1 5 】また、アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

【 0 0 1 6 】また、含窒素化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基性塩等が用いら

れる。

【 0 0 1 7 】これらの触媒は、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物との合計 1 モルに対して、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モルの量が、好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-3}$ モルの量が用いられる。

【 0 0 1 8 】本発明に関わるエステル交換反応は、公知の熔融重縮合法により行うことができる。すなわち、前記の原料、および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステル交換反応により副生物を除去しながら溶

融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段工程で実施される。
【 0 0 1 9 】具体的には、第一段目の反応を $120 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180 \sim 240^{\circ}\text{C}$ の温度で $0 \sim 5$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 3$ 時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めて芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には 1 mmHg 以下の減圧下、 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度で重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行っても良くまたバッチ式で行っても良い。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、槽型であっても押出機型であってもパドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新性の優れた攪拌翼を備えた横型装置であってもよい。

【 0 0 2 0 】本発明の重合終了時の生成物であるポリカーボネートには、熱安定性、および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させることが好ましく、公知の酸性物質の添加によるアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属等のエステル交換触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、 p -トルエンスルホン酸のごとき芳香族スルホン酸、 p -トルエンスルホン酸ブチル、 p -トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類、ステアリン酸クロライド、酪酸クロライド、塩化ベンゾイル、 p -トルエンスルホン酸クロライドのごとき有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸のごときアルキル硫酸、塩化ベンジルのごとき有機ハロゲン化物等、ホウ酸、リン酸等の無機酸等が好適に用いられる。

【 0 0 2 1 】触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を $0.1 \sim 1\text{ mmHg}$ の圧力、 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度で脱気除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新性の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

【 0 0 2 2 】さらに本発明において、上記熱安定化剤、加水分解安定化剤の他に、酸化防止剤、顔料、染料、強化剤や充填剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良材、帯電防止剤などを添加することができる。

【 0 0 2 3 】これらの添加剤は、従来から公知の方法で各成分をポリカーボネート樹脂に混合することができ

る。例えば、各成分をターンプルミキサーやヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合後、押し出し機、バンバリミキサー、ロールなどで熔融混練する方法が適宜選択される。

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】本発明ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネートの優れた耐衝撃性、耐熱性、等の特性を維持しながら、屈折率、分散のバランスおよび光弾性定数などが改善されたものなので、各種レンズ、プリズム、光ディスク基板などのプラスチック光学材料用として好適に利用できる。

【 0 0 2 5 】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何らの制限を受けるものではない。

【 0 0 2 6 】実施例 1

ビスフェノール-A 11.4 g (0.05 モル)、TCDDM 22.8 g (0.10 モル)、ビスフェノール-Z 13.4 g (0.05 モル)、炭酸水素ナトリウム 6.0×10^{-7} モルを攪拌機および留出装装置付きの 300 cc 四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下 180°C に加熱し、 30 分間攪拌した。その後、減圧度を 150 mmHg に調整すると同時に、 60°C/hr の速度で 200°C まで昇温を行いエステル交換反応を行った。さらに、フェノールを留去しながら 240°C まで昇温し、 10 分間その温度で保持した後、 1 時間かけて減圧度を 1 mmHg 以下とした。合計 6 時間攪拌下で反応を行い、反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成ポリカーボネートを取り出した。このポリカーボネートの物性を表 1 に示す。

【 0 0 2 7 】実施例 2

ビスフェノール-A 18.3 g (0.08 モル)、TCDDM 18.3 g (0.08 モル)ビスフェノール-Z 10.7 g (0.04 モル)、を用いた他は、実施例 1 と全く同様の操作を行い、ビスフェノール-A-TCDDM-ビスフェノール-Z 共重合ポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートの物性を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】比較例 1

実施例 1 において、TCDDM およびビスフェノール-Z を用いずにビスフェノール-A 45.6 g (0.20 モル)のみを用いた他は実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性を表 1 に示す。アッペ数は、低いものであった。

【 0 0 2 9 】比較例 2

実施例 1 において、ビスフェノール-Z を用いずにビスフェノール-A 22.8 g (0.10 モル)とTCDDM 22.8 g (0.10 モル)を用いた他は実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性を表 1 に示す。

【0030】なお、表1中の物性は、下記の方法により測定したものである。

【0031】(1) 分子量: GPC (Shodex GPC system 11) を用い、ポリスチレン換算分子量 (重量平均分子量: Mw) として測定した。展開溶媒にはクロロホルムを用いた。

(2) Tg: 示差走査熱量分析計にて測定した。

(3) 屈折率: JIS K 7105 に従いアッペ屈折表1

計にて測定した。

(4) アッペ数: アッペ屈折計にて測定し、計算して求めた。

(5) 落球衝撃値: 50mmφ×3.0mmの試験片に鋼球を7cmの距離より落下させ、試験片が破壊する鋼球重量で表示した。

【0032】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
Mw	52000	58000	51000	55000
Tg (°C)	113	116	149	108
屈折率	1.531	1.533	1.584	1.558
アッペ数	38	36	30	39
落球衝撃値 (g)	500<	500<	500<	500<

フロントページの続き

(72) 発明者 長井 聡

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内